

(7)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-037516

(43)Date of publication of application : 05.02.2004

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/08  
G03G 9/097

---

(21)Application number : 2002-190465

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.2002

(72)Inventor : TOMITA MASAMI  
TAKIGAWA TADAO

---

(54) TONER FOR ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner for electrostatic charge image development excellent in development stability, filming resistance, low temperature fixing property, offset durability and electrification stability and having a long life, and to provide a toner container filled with the toner, a developer containing the toner, a method for forming an image by using the developer, and an image forming apparatus.

SOLUTION: In the toner containing a modified polyester resin as a toner binder resin, the host toner has 3 to 7  $\mu\text{m}$  volume average particle size ( $D_v$ ), 1.01 to 1.25 ratio ( $D_v/D_n$ ) of the volume average particle size ( $D_v$ ) to the number average particle size ( $D_n$ ),  $\leq 15$  number% content of particles having 0.6 to 2.0  $\mu\text{m}$  particle size and 0.94 to 0.99 average circularity. An external additive is added and mixed with the above host toner by 0.3 to 5.0 parts by weight to 100 parts by weight of the host toner.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.07.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-16403

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 26.08.2005

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP) (12) 公開特許公報(A) (11) 特許出願公開番号  
特開2004-37516  
(P2004-37516A)  
(43) 公開日 平成16年2月5日(2004. 2. 5)

(51) Int. Cl. 7		F I	テーマコード (参考)	
GO3G	9/087	GO3G	9/08	331
GO3G	9/08	GO3G	9/08	365
GO3G	9/097	GO3G	9/08	375
		GO3G	9/08	384
		GO3G	9/08	344
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 27 頁)				
(21) 出願番号	特願2002-190465 (P2002-190465)	(71) 出願人	000006747	
(22) 出願日	平成14年6月28日 (2002. 6. 28)		株式会社リコー	
(特許庁注：以下のものは登録商標)			東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
テフロン		(74) 代理人	100074505	
			弁理士 池浦 敏明	
		(72) 発明者	富田 正実	
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式	
			会社リコー内	
		(72) 発明者	滝川 唯雄	
			愛知県新城市川路字藤波13	
		Fターム(参考)	2H005 AA01 AA06 AA08 AA15 AB06	
			CA08 CA14 CA22 CB13 EA03	
			EA05 EA07 EA10	

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 現像安定性、耐フィルミング性、低温定着性に優れ、かつ耐オフセット性に優れ、しかも帯電安定性にも優れた寿命の長い静電荷像現像用トナー、該トナーを充填したトナー容器、該トナーを含有する現像剤、及び該現像剤を用いる画像形成方法、画像形成装置を提供する。

【解決手段】 トナーバインダー樹脂として変性されたポリエステル樹脂を含むトナーにおいて、体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $3 \sim 7 \mu m$ 、体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) の比 ( $D_v/D_n$ ) が  $1.01 \sim 1.25$  であり、 $0.6 \sim 2.0 \mu m$  の粒径の粒子の含有率が  $15$  個数%以下であり、平均円形度が  $0.94 \sim 0.99$  の母体トナーに、外添加剤が母体トナー  $100$  重量部に対して  $0.3 \sim 5.0$  重量部の比率で添加混合されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

トナーバインダー樹脂として変性されたポリエステル樹脂 (i) を含むトナーであって、体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $3 \sim 7 \mu m$ 、体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) の比 ( $D_v / D_n$ ) が  $1.01 \sim 1.25$  であり、 $0.6 \sim 2.0 \mu m$  の粒径の粒子の含有率が  $15$  個数% 以下であり、平均円形度が  $0.94 \sim 0.99$  の母体トナーに、外添加剤が母体トナー  $100$  重量部に対して  $0.3 \sim 5.0$  重量部の比率で添加混合されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【請求項2】

前記トナーの形状係数  $SF-1$  が、 $105 \sim 140$  であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。 10

## 【請求項3】

前記変性ポリエステル樹脂 (i) が、ウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項4】

前記外添加剤が、疎水化処理されたシリカであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項5】

プレポリマーを含むトナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散する工程中に、変性されたポリエステル樹脂 (i) を生成させて得られる請求項1～4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 20

## 【請求項6】

前記トナーバインダー樹脂が、前記変性ポリエステル樹脂 (i) と共に、変性されていないポリエステル樹脂 (ii) を含有し、(i) と (ii) の重量比  $[(i) / (ii)]$  が  $5/95 \sim 80/20$  であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項7】

前記変性されていないポリエステル樹脂 (ii) のピーク分子量が  $1000 \sim 20000$  であることを特徴とする請求項6に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項8】

前記変性されていないポリエステル樹脂 (ii) の酸価が  $10 \sim 30 mg KOH$  であることを特徴とする請求項6又は7に記載の静電荷像現像用トナー。 30

## 【請求項9】

前記変性されていないポリエステル樹脂 (ii) のガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $35 \sim 55^\circ C$  であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項10】

前記トナーにさらにワックスが含有されており、該ワックスがトナーの内部に微分散され、中央部よりも表面近傍に多く存在した状態であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項11】

前記母体トナーの表面に帯電制御物質を固着させたことを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 40

## 【請求項12】

請求項1～11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを充填したことを特徴とするトナー容器。

## 【請求項13】

請求項1～11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

## 【請求項14】

請求項13に記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。 50

## 【請求項 15】

請求項 13 に記載の現像剤を装填したことを特徴とする画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用されるトナー、及び該トナーを含有する現像剤、該現像剤を使用する画像形成方法、画像形成装置に関する。更に詳しくは直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される静電荷像現像用トナー、及び該トナーを含有する現像剤、該現像剤を使用する画像形成方法、画像形成装置に関する。更に直接または間接電子写真多色現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される静電荷像現像用トナー、及び該トナーを含有する現像剤、該現像剤を使用する画像形成方法、画像形成装置に関する。

10

## 【0002】

## 【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等に於いて使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤、及びキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

20

従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂などのトナーバインダー樹脂を着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。

## 【0003】

## （定着性の問題点）

これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱熔融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に熔融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に熔融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。

30

## 【0004】

とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要なことから、トナーはより低熔融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダー樹脂が用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

40

## 【0005】

## （粒径、形状の問題点）

高品位、高画質の画像を得るためには、トナーの粒子径を小さくすることにより改良が図られているが、通常の混練、粉碎法による製造方法ではその粒子形状が不定形であり、機械内部では現像部内でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ロ

50

ーラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帯電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生している。またその形状ゆえに粉体としての流動性が悪く、多量の流動化を必要としたり、トナーボトル内への充填率が低く、コンパクト化への阻害要因となっている。

#### 【0006】

さらにフルカラー画像を作成するために多色トナーより形成された画像の感光体から転写媒体や紙への転写プロセスも複雑になってきており、粉碎トナーのような不定形の形状による転写性の悪さから、転写された画像のぬけやそれを補うためトナー消費量が多いなどの問題が発生している。

#### 【0007】

従って、さらなる転写効率の向上によりトナーの消費量を減少させて画像のぬけの無い高品位の画像を得たり、ランニングコストを低減させたいという要求も高まっている。転写効率が非常に良いならば、感光体や転写媒体から未転写トナーを取り除くためのクリーニングユニットが必要なくなり、機器の小型化、低コスト化が図れ、廃棄トナーも無くなるというメリットも同時に有しているからである。このような不定形の形状効果の欠点を補うために種々の球状のトナー製造法が考案されている。

#### 【0008】

上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、▲1▼多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステル樹脂をトナーバインダー樹脂として用いたもの（特開昭57-109825号公報）、▲2▼ウレタン変性したポリエステル樹脂をトナーバインダー樹脂として用いたもの（特公平7-101318号公報）などが提案されている。また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、▲3▼ポリエステル樹脂微粒子とワックス微粒子を造粒したもの（特開平7-56390号公報）が提案されている。

#### 【0009】

さらに、小粒径化した場合の粉体流動性、転写性を改善するものとしては、▲4▼着色剤、極性樹脂および離型剤を含むビニル単量体組成物を水中に分散させた後、懸濁重合した重合トナー（特開平9-43909号公報）、▲5▼ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて球形化したトナー（特開平9-34167号公報）が提案されている。

さらに▲6▼特開平11-133666号公報には、ウレア結合で変性されたポリエステル樹脂を用いた略球形のトナーが開示されている。

#### 【0010】

しかし、▲1▼～▲3▼に開示されているトナーは、いずれも粉体流動性、転写性が不十分であり、小粒径化して高画質化できるものではない。さらに、▲1▼および▲2▼に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、▲3▼に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。また▲4▼および▲5▼に開示されているトナーは粉体流動性、転写性の改善効果は見られるものの、▲4▼に開示されているトナーは、低温定着性が不十分であり、定着に必要なエネルギーが多くなる問題点がある。特にフルカラー用のトナーではこの問題が顕著である。さらに▲5▼に開示されているトナーは、低温定着性ではより優れるものの、耐ホットオフセット性が不十分であり、フルカラー用において熱ロールへのオイル塗布を不用にできるものではない。

#### 【0011】

また▲6▼に開示されているトナーはウレア結合によって伸長されたポリエステル樹脂を用いることによってトナーの粘弾性を適宜調節でき、フルカラートナーとしての適正な光沢性と離型性を両立することができる点で優れていた。特に定着ローラーが使用中に電荷を帯び、転写媒体上の未定着画像上のトナーが静電的に散ったり、定着ローラーに付着し

10

20

30

40

50

てしまう、いわゆる静電オフセットは、ウレア結合成分の正帯電性とポリエステル樹脂自身の弱負帯電性の中和により緩和することができた。しかし以上のような利点はあるものの、実際に使用する際には、機械内部では現像部内でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帯電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生しやすくなり、いわゆるトナーとしての寿命が短いといった課題が残されている。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、現像、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、長期の使用においても良好で安定した現像性及び高画質の画像を形成できる静電荷像現像用トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつトナーとして寿命の長い静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

また、本発明は、該トナーを充填したトナー容器、該トナーを含有する現像剤、及び現像剤を用いる画像形成方法、該現像剤を装填した画像形成装置を提供することを目的とする。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行なった結果、特定の粒径分布、特定の円形度を有し、外添加剤を特定割合で添加混合することにより、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0014】

即ち、本発明によれば、

(1) トナーバインダー樹脂として変性されたポリエステル樹脂 (i) を含むトナーであって、体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $3 \sim 7 \mu m$ 、体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) の比 ( $D_v/D_n$ ) が  $1.01 \sim 1.25$  であり、 $0.6 \sim 2.0 \mu m$  の粒径の粒子の含有率が  $15$  個数% 以下であり、平均円形度が  $0.94 \sim 0.99$  の母体トナーに、外添加剤が母体トナー  $100$  重量部に対して  $0.3 \sim 5.0$  重量部の比率で添加混合されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー、

(2) 前記トナーの形状係数  $SF-1$  が、 $105 \sim 140$  であることを特徴とする前記 (1) に記載の静電荷像現像用トナー、

(3) 前記変性ポリエステル樹脂 (i) が、ウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂であることを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の静電荷像現像用トナー、

(4) 前記外添加剤が、疎水化処理されたシリカであることを特徴とする前記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー、

(5) プレポリマーを含むトナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散する工程中に、変性されたポリエステル樹脂 (i) を生成させて得られる前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー、

(6) 前記トナーバインダー樹脂が、前記変性ポリエステル樹脂 (i) と共に、変性されていないポリエステル樹脂 (ii) を含有し、(i) と (ii) の重量比 [(i) / (ii)] が  $5/95 \sim 80/20$  であることを特徴とする前記 (1) ～ (5) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー、

(7) 前記変性されていないポリエステル樹脂 (ii) のピーク分子量が  $1000 \sim 20000$  である前記 (6) に記載の静電荷像現像用トナー、

(8) 前記変性されていないポリエステル樹脂 (ii) の酸価が  $10 \sim 30 mg KOH$  であることを特徴とする前記 (6) 又は (7) に記載の静電荷像現像用トナー、

(9) 前記変性されていないポリエステル樹脂 (ii) のガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $35 \sim 55^\circ C$  であることを特徴とする前記 (6) ～ (8) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー、

10

20

30

40

50

(10) 前記トナーにさらにワックスが含有されており、該ワックスがトナーの内部に微分散され、中央部よりも表面近傍に多く存在した状態であることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー、

(11) 前記母体トナーの表面に帯電制御物質を固着させたことを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー、  
が提供される。

#### 【0015】

また、本発明によれば、

(12) 前記(1)～(11)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを充填したことを特徴とするトナー容器、

(13) 前記(1)～(11)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤、

(14) 前記(13)に記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法、

(15) 前記(13)に記載の現像剤を装填したことを特徴とする画像形成装置、  
が提供される。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳述する。

本発明は、変性されたポリエステル樹脂(i)を含有するトナーにおいて、該トナーの、体積平均粒径( $D_v$ )が $3 \sim 7 \mu m$ であり、個数平均粒径( $D_n$ )との比( $D_v/D_n$ )が $1.01 \sim 1.25$ 、 $0.6 \sim 2.0 \mu m$ の粒径の粒子の含有率が15個数%以下であり、平均円形度が $0.940 \sim 0.995$ の母体トナーに、外添加剤を母体トナー100重量部に対して $0.3 \sim 5.0$ 重量部の比率で添加混合されたトナーとすることにより、二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナーの粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用(攪拌)においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。

#### 【0017】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。特に、 $2.0 \mu m$ 以下、具体的には $0.6 \sim 2.0 \mu m$ のいわゆる超微粉トナーが15個数%より多く存在する場合には、とくに前記キャリアの表面にトナーが融着する現象や、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着といった現象が発生しやすくなる。

#### 【0018】

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径( $D_v$ )/個数平均粒子径( $D_n$ )が $1.25$ よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

これら、 $0.6 \sim 2.0 \mu m$ の粒子の含有率と、 $D_v/D_n$ は常に相関があるわけではなく、本発明の目的を達成するためには、両特性ともに独立した特性として本発明の範囲にする必要がある(下記表1を参照)。また、トナーの $D_v/D_n$ と $2 \mu m$ 以下の微粉量との関係を図1に示す。図1のグラフからも明らかなように、トナーの $D_v/D_n$ と微粉量とは全く独立した特性であることが分る。従来からトナーの粒径分布を示す特性に $D_v/$

10

20

30

40

50

D<sub>n</sub> が用いられてきたが、本発明において目的達成のためには微粉量も重要な特性である。

【0019】

【表1】

D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>、2 μm以下の微粉量の品質への影響

		2 μm以下の微粉含有率	
		15 %個数以下	15 %個数より大
D <sub>v</sub> /D <sub>n</sub>	1.25 以下	良好	特に、キャリアや現像装置内の部材へのフィルミングが発生する。
	1.25 より大	特に、地汚れ、画質が悪化する。	特に、キャリアや現像装置内の部材へのフィルミングが発生する。また、地汚れ、画質が悪化する。

10

【0020】

また、トナーの平均円形度は0.94～0.99であることが現像性、転写性の面から好ましく、0.94よりも小さい場合には、感光体から転写紙などへのトナーの転写効率が低下する場合があります、0.99より大きい場合には、転写されずに感光体に残留するトナーのクリーニング性が悪化する場合がある。同様に、トナーの形状係数SF-1は105～140であることが特に好ましく、140よりも大きい場合には、感光体から転写紙などへのトナーの転写効率が低下する場合があります、105より小さい場合には、転写されずに感光体に残留するトナーのクリーニング性が悪化する場合がある。

20

ここでトナーの形状係数SF-1とは、トナー粒子の丸さの度合いを示し、下記式により算出して得られる値である。

$$SF-1 = \{ (MXLNG)^2 / AREA \} \times (\pi / 4) \times 100$$

(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、AREAは粒子の投影面積を表す。)

【0021】

(外添加剤)

また、外添加剤を母体トナー100重量部に対して0.3～5.0重量部の比率で添加混合されていることが現像性、転写性の面から重要であり、0.3重量部よりも少ない場合には、トナーの流動性が不十分で感光体から転写紙などへのトナーの転写効率が低下する場合があります、一方5.0重量部よりも多く添加した場合には外添加剤がトナー表面に十分に付着されずに遊離した状態で存在することにより、外添加剤が単独で感光体表面に付着して汚染したり、感光体表面を削ってしまうなどにより、画像白ヌケや、地汚れなどの副作用が発生する場合がある。

30

【0022】

外添加剤としては流動性や帯電性を向上させる目的で、無機微粒子を好ましく用いることができる。

40

この無機微粒子の一次粒子径は、5 μm～2 μmであることが好ましく、特に5 μm～500 μmであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20～500 m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えば、シリカ、酸化チタン、アルミナ、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン

50

、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

#### 【0023】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

#### 【0024】

本発明における外添加剤としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ等が好ましく、特に疎水化処理されたシリカが好ましい。

#### 【0025】

##### 〔変性ポリエステル樹脂 (i)〕

本発明における変性ポリエステル樹脂 (i) とは、ポリエステル樹脂中に酸、アルコールのモノマーユニットに含まれる官能基とエステル結合以外の結合基が存在したり、またポリエステル樹脂中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合などで結合した構造を有するものである。

#### 【0026】

例えば、ポリエステル末端をエステル結合以外のもので反応させたもの、具体的には末端に酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能基を導入し、活性水素化合物とさらに反応させ末端を変性したり伸長反応させたものも含まれる。

さらに活性水素基が複数存在する化合物であればポリエステル末端同士を結合させたものも含まれる (ウレア変性ポリエステル、ウレタン変性ポリエステルなど)。

また、ポリエステル主鎖中に二重結合などの反応性基を導入し、そこからラジカル重合を起こして側鎖に炭素-炭素結合のグラフト成分を導入したり二重結合同士を橋かけしたのも含まれる (スチレン変性、アクリル変性ポリエステルなど)。

また、ポリエステルの主鎖中に構成の異なる樹脂成分を共重合させたり末端のカルボキシル基や水酸基と反応させたもの、例えば末端がカルボキシル基、水酸基、エポキシ基、メルカプト基によって変性されたシリコン樹脂と共重合させたものも含まれる (シリコン変性ポリエステルなど)。

以下具体的に説明する。

#### 【0027】

##### 〔ポリスチレン変性ポリエステル樹脂 (i) の合成例〕

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 724 重量部、イソフタル酸 200 重量部およびフマル酸 70 重量部、ジブチルチンオキシド 2 重量部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10 ~ 15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、160℃ まで冷却して、これに 32 重量部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。次いで、80℃ まで冷却し、酢酸エチル中にてスチレン 200 重量部、過酸化ベンゾイル 1 重量部、ジメチルアニリン 0.5 重量部を加えて 2 時間反応を行い、酢酸エチルを蒸留除去し、重量平均分子量 92000 のポリスチレングラフト変性ポリエステル樹脂 (i) を得た。

#### 【0028】

##### 〔ウレア変性ポリエステル樹脂 (i)〕

ウレア変性されたポリエステル (i) としては、例えばイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) としては、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルのさらにポリイソシアネート (3) と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基であ

10

20

30

40

50

る。

#### 【0029】

ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。

ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。

#### 【0030】

3価以上のポリオール(1-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

#### 【0031】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。

ジカルボン酸(2-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。

#### 【0032】

3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。

なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

#### 【0033】

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

#### 【0034】

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$

、 $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0035】

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0036】

末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子あたり1個未満では、変性ポリエステル樹脂(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0037】

アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、および(B1)~(B5)のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。

ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。

【0038】

3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。

アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。

アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

(B1)~(B5)のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記(B1)~(B5)のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類(B)のうち好ましいものは、(B1)および(B1)と少量の(B2)の混合物である。

【0039】

さらに、必要により伸長停止剤を用いて変性ポリエステル樹脂(i)の分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

【0040】

アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類(B)中のアミノ基[NHx]の当量比[NCO]/[NHx]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好まし

10

20

30

40

50

くは  $1.2/1 \sim 1/1.2$  である。 $[NCO]/[NHx]$  が 2 を超えたり  $1/2$  未満では、ウレア変性ポリエステル樹脂 (i) の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、変性されたポリエステル樹脂 (i) 中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常  $100/0 \sim 10/90$  であり、好ましくは  $80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは、 $60/40 \sim 30/70$  である。ウレア結合のモル比が 10% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0041】

本発明の変性ポリエステル樹脂 (i) は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。変性ポリエステル樹脂 (i) の重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万  $\sim 1000$  万、さらに好ましくは 3 万  $\sim 100$  万である。1 万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。変性ポリエステル樹脂 (i) の数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル樹脂 (ii) を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。変性ポリエステル樹脂 (i) 単独の場合は、数平均分子量は、通常 20000 以下、好ましくは 1000  $\sim 10000$ 、さらに好ましくは 2000  $\sim 8000$  である。20000 を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

#### 【0042】

[変性されていないポリエステル樹脂 (ii)]

本発明においては、前記変性されたポリエステル樹脂 (i) 単独使用だけでなく、この (i) と共に、変性されていないポリエステル樹脂 (ii) をトナーバインダー樹脂成分として含有させることもできる。(ii) を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。(ii) としては、前記 (i) のポリエステル成分と同様なポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも (i) と同様である。また、(i) と (ii) は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i) のポリエステル成分と (ii) のポリエステル成分とは類似の組成が好ましい。(ii) を含有させる場合の (i) と (ii) の重量比は、通常  $5/95 \sim 80/20$ 、好ましくは  $5/95 \sim 30/70$ 、さらに好ましくは  $5/95 \sim 25/75$ 、特に好ましくは  $7/93 \sim 20/80$  である。(i) の重量比が 5% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

#### 【0043】

変成されていないポリエステル樹脂 (ii) のピーク分子量は、通常 1000  $\sim 20000$ 、好ましくは 1500  $\sim 10000$ 、さらに好ましくは 2000  $\sim 8000$  である。10000 未満では耐熱保存性が悪化し、10000 を超えると低温定着性が悪化する。(ii) の水酸基価は 5 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 10  $\sim 120$ 、特に好ましくは 20  $\sim 80$  である。5 未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii) の酸価は好ましくは 1.0  $\sim 30$  である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすく、さらに定着性が良好になる傾向がある。但し、酸価が 30 を超えると特に高温高湿環境下で使用の場合には、トナーの帯電量が低下し、画像上での地汚れなどの問題が発生する場合がある。

#### 【0044】

本発明において、変成されていないポリエステル樹脂 (ii) のガラス転移点 ( $T_g$ ) は通常 35  $\sim 55^\circ\text{C}$ 、好ましくは 40  $\sim 55^\circ\text{C}$  である。35 未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、55  $^\circ\text{C}$  を超えると低温定着性が不十分となる。変性ポリエステル樹脂 (i) の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

#### 【0045】

本発明において、トナーバインダー樹脂の貯蔵弾性率としては、測定周波数 20 Hz において  $10000 \text{ dyne/cm}^2$  となる温度 ( $T_{G'}$ ) が、通常 100  $^\circ\text{C}$  以上、好ましく

10

20

30

40

50

は110～200℃である。100℃未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダー樹脂の粘性としては、測定周波数20Hzにおいて1000ポイズとなる温度( $T_{\eta}$ )が、通常180℃以下、好ましくは90～160℃である。180℃を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_G'$ は $T_{\eta}$ より高いことが好ましい。言い換えると $T_G'$ と $T_{\eta}$ の差( $T_G' - T_{\eta}$ )は0℃以上が好ましい。さらに好ましくは10℃以上であり、特に好ましくは20℃以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 $T_{\eta}$ と $T_g$ の差は0～100℃が好ましい。さらに好ましくは10～90℃であり、特に好ましくは20～80℃である。

#### 【0046】

##### (着色剤)

本発明のトナーの着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、バラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リゾールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リゾールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロムパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

#### 【0047】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、或いは変性されていないポリエステル樹脂の他に、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、

レン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

#### 【0048】

該マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得ることができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

#### 【0049】

(離型剤)

また、本発明のトナーは、トナーバインダー樹脂、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明者らが検討の結果、トナー中でのワックス存在状態が定着時におけるトナーの離型性に大きく影響することが明らかになり、ワックスがトナー中で微分散し、かつトナーの内部にあって表面近傍に多く存在することで、良好な定着離型性が得られることが明らかになった。特に、ワックスは長径で1  $\mu$ m以下に分散されている状態が好ましい。ただし、離型剤がトナー表面に多く露出した状態では、現像装置内部での長期攪拌により、ワックスがトナー表面から外れやすくなることによるキャリア表面への付着や、現像装置内の部材表面に付着し、現像剤の帯電量を低下させる場合があるため好ましくない。なお、これら離型剤の分散は、透過型電子顕微鏡を用いて得られた拡大写真から判断する。

#### 【0050】

ワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

#### 【0051】

本発明で用いるワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの熔融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000 cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100 cpsである。1000 cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%で

ある。

#### 【0052】

##### (帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御物質を含有してもよい。特に帯電制御物質を、トナーの表面に固着させることで、高い帯電量を付与することが可能となる。すなわち、トナーの表面に固着させることで、トナー表面での存在量や存在状態が安定し、帯電量を安定化することができる。特に本発明の構成からなるトナーにおいては帯電量の安定性が高まる。

#### 【0053】

帯電制御物質としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、及びサリチル酸誘導体の金属塩等である。

具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

#### 【0054】

本発明において帯電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

#### 【0055】

これらの帯電制御剤、離型剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練することもできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

#### 【0056】

また感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためにクリーニング性向上剤を含有させてもよく、該クリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造されたポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01～1μmのものが好ましい。

#### 【0057】

##### (製造方法)

本発明の乾式トナーの製法を例示する。

トナーバインダー樹脂は以下の方法などで製造することができる。

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサライドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。さらに該プレポリマー(A)にアミン類(B)を0～14

10

20

30

40

50

0℃にて反応させ、変性されたポリエステル樹脂 (i) を得る。(3) を反応させる際および (A) と (B) を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤 (トルエン、キシレンなど) ; ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) ; エステル類 (酢酸エチルなど) ; アミド類 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど) およびエーテル類 (テトラヒドロフランなど) などのイソシアネート (3) に対して不活性なものが挙げられる。

ウレア結合で変性されていないポリエステル樹脂 (ii) を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で (ii) を製造し、これを前記 (i) の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

#### 【0058】

乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

#### 【0059】

##### (熔融混練粉碎法)

変性ポリエステル樹脂 (i) を含むトナーバインダー樹脂、帯電制御剤および顔料などのトナー成分を機械的に混合する。この混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで熔融混練する。熔融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。

この熔融混練は、トナーバインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、熔融混練温度は、トナーバインダー樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

#### 【0060】

以上の熔融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。

#### 【0061】

この粉碎工程が終了した後に、粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  のトナーを製造する。

また、トナーを調製する際には、トナーの流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造されたトナーにさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合する。外添加剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添加剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添加剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。、はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロックンギミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

#### 【0062】

得られたトナーを球形化するにはトナーバインダー樹脂、着色剤からなるトナー材料を熔融混練後、微粉碎したものをハイブリタイザー、メカノフュージョンなどを用いて機械的に球形化する方法や、いわゆるスプレードライ法と呼ばれるトナー材料をトナーバインダーが可溶性溶剤に溶解分散後、スプレードライ装置を用いて脱溶剤して球形トナーを得る方法。また、水系媒体中で加熱することにより球形化する方法などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

#### 【0063】

##### (水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用するこ

10

20

30

40

50

ともできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

#### 【0064】

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー（A）からなる分散体を、（B）と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造した変性ポリエステル樹脂（i）を用いても良い。水系媒体中で変性ポリエステル樹脂（i）やプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中に変性ポリエステル樹脂（i）やプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成物（以下トナー原料と呼ぶ）である着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、変性されていないポリエステル樹脂（ii）などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、帯電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

#### 【0065】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高压ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2～20 $\mu$ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～30000rpm、好ましくは5000～20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150℃（加圧下）、好ましくは40～98℃である。高温なほうが、変性ポリエステル樹脂（i）やプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

#### 【0066】

変性ポリエステル樹脂（i）やプレポリマー（A）を含むトナー組成物100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

#### 【0067】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

#### 【0068】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンイルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル

(C 6 ~ C 1 1) オキシ] - 1 - アルキル (C 3 ~ C 4) スルホン酸ナトリウム、3 - [オメガフルオロアルカノイル (C 6 ~ C 8) - N - エチルアミノ] - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル (C 1 1 ~ C 2 0) カルボン酸及びその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸 (C 7 ~ C 1 3) 及びその金属塩、パーフルオロアルキル (C 4 ~ C 1 2) スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N - プロピル - N - (2 ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C 6 ~ C 1 0) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C 6 ~ C 1 0) - N - エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル (C 6 ~ C 1 6) エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

#### 【0069】

商品名としては、サーフロン S - 1 1 1、S - 1 1 2、S - 1 1 3 (旭硝子社製)、フロラード FC - 9 3、FC - 9 5、FC - 9 8、FC - 1 2 9 (住友 3 M 社製)、ユニダイン DS - 1 0 1、DS - 1 0 2、(タイキン工業社製)、メガファック F - 1 1 0、F - 1 2 0、F - 1 1 3、F - 1 9 1、F - 8 1 2、F - 8 3 3 (大日本インキ社製)、エクソップ EF - 1 0 2、1 0 3、1 0 4、1 0 5、1 1 2、1 2 3 A、1 2 3 B、3 0 6 A、5 0 1、2 0 1、2 0 4、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F - 1 0 0、F 1 5 0 (ネオス社製) などが挙げられる。

#### 【0070】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは三級アミン酸、パーフルオロアルキル (C 6 - C 1 0) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族 4 級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロン S - 1 2 1 (旭硝子社製)、フロラード FC - 1 3 5 (住友 3 M 社製)、ユニダイン DS - 2 0 2 (ダイキン工業社製)、メガファック F - 1 5 0、F - 8 2 4 (大日本インキ社製)、エクソップ EF - 1 3 2 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F - 3 0 0 (ネオス社製) などが挙げられる。

#### 【0071】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いることが出来る。

#### 【0072】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンラウ

10

20

30

40

50

リルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

#### 【0073】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物質を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩等を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩等を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

#### 【0074】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

#### 【0075】

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、変性ポリエステル樹脂 (i) やプレポリマー (A) が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。

プレポリマー (A) 100重量部に対する溶剤の使用量は、通常0～300重量部、好ましくは0～100重量部、さらに好ましくは25～70重量部である。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

#### 【0076】

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー (A) の有するイソシアネート基構造とアミン類 (B) の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

#### 【0077】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

#### 【0078】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

10

20

30

40

50

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時にを行うのが好ましい。

#### 【0079】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

#### 【0080】

（現像剤）

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。

磁性キャリアとしては、粒子径20～200 $\mu\text{m}$ 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。

#### 【0081】

また、キャリアは樹脂等で被覆してもよく、該被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレン-アクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。

#### 【0082】

また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 $\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が1 $\mu\text{m}$ より大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

#### 【0083】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一成分系の磁性トナー、或いは非磁性トナーとしても用いることができる。

#### 【0084】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、部は重量部を示す。

#### 【0085】

実施例1

（トナーバインダー樹脂の合成）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサ

10

20

30

40

50

イド2モル付加物724部、イソフタル酸276部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応させ、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応させた後、160℃まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応させた。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート188部と2時間反応を行いイソシアネート含有プレポリマー(1)を得た。次いでプレポリマー(1)267部とイソホロンジアミン14部を50℃で2時間反応させ、重量平均分子量64000のウレア変性ポリエステル樹脂(1)を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で8時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5時間反応させて、ピーク分子量5000の変性されていないポリエステル樹脂(a)を得た。ウレア変性ポリエステル樹脂(1)200部と変性されていないポリエステル樹脂(a)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(1)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(1)を単離した。T<sub>g</sub>は62℃、酸価は10であった。

#### 【0086】

(トナーの作成)

ビーカー内に前記のトナーバインダー樹脂(1)の酢酸エチル/MEK溶液240部、ペンタエリスリトールテトラベヘネート(融点81℃、熔融粘度25cps)20部、カーボンブラック10部を入れ、60℃にてTK式ホモキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。次いで60℃に昇温し、TK式ホモキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して一部溶剤を除去し、室温に戻してから同ホモキサーで12000rpmで攪拌を行いトナーの形状を球形から変形させ、更に溶剤を完全に除去した。その後、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、母体トナー粒子を得た。体積平均粒径(D<sub>v</sub>)は6.75μm、個数平均粒径(D<sub>n</sub>)は5.57μmで、D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>は1.21であった。次いで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。その他詳細な条件と評価結果を表2及び3に示す。

#### 【0087】

実施例2

(トナーバインダー樹脂の合成)

実施例1と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物334部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物334部イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させプレポリマー(2)を得た。次いでプレポリマー(2)213部とイソホロンジアミン9.5部およびジブチルアミン0.5部を実施例1と同様に反応させ、重量平均分子量79000のウレア変性ポリエステル樹脂(2)を得た。該ウレア変性ポリエステル樹脂(2)200部と変性されていないポリエステル樹脂(a)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(2)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(2)を単離した。ピーク分子量は5000、T<sub>g</sub>は62℃、酸価は10であった。

#### 【0088】

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(1)をトナーバインダー樹脂(2)に変え、また溶解温度および分散温度を50℃に変える以外は実施例1と同様にし、本発明の母体トナー(2)を得た。更に該母体トナー(2)100部に、帯電制御剤としてサリチル酸誘導体の亜鉛塩を1.0部を混合し、加温雰囲気中で攪拌し、トナーの表面に帯電制御剤を固着させた。母体トナーの体積平均粒径(D<sub>v</sub>)は5.54μm、個数平均粒径(D<sub>n</sub>)は4.88μmで

、 $D_v/D_n$ は1.14であった。次いで、トナー粒子100部に疎水性シリカ1.0部と疎水性酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(2)を得た。その他詳細な条件と評価結果を表2及び3に示す。

#### 【0089】

##### 実施例3

(トナーバインダー樹脂の作成)

ウレア変性ポリエステル樹脂(1)を30部と変性されていないポリエステル樹脂(a)970部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(3)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(3)を単離した。ピーク分子量は5000、 $T_g$ は62℃、酸価は10であった。

10

#### 【0090】

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(2)をトナーバインダー樹脂(3)に変え、また着色剤をカーボンブラック8部に変える以外は実施例2と同様に本発明のトナー(3)を得た。母体トナーの体積平均粒径( $D_v$ )は6.82 $\mu m$ 、個数平均粒径( $D_n$ )は6.11 $\mu m$ で、 $D_v/D_n$ は1.12であった。その他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

#### 【0091】

##### 実施例4

(トナーバインダー樹脂の合成)

ウレア変性ポリエステル樹脂(1)を500部と変性されていないポリエステル樹脂(a)500部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(4)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(4)を単離した。ピーク分子量は5000、 $T_g$ は62℃、酸価は10であった。

20

#### 【0092】

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(1)をトナーバインダー樹脂(4)に変え、カーボンブラック8部をトナー材料として用いる以外は実施例1と同様にし、本発明のトナー(4)を得た。母体トナーの体積平均粒径( $D_v$ )は4.89 $\mu m$ 、個数平均粒径( $D_n$ )は4.45 $\mu m$ で、 $D_v/D_n$ は1.10であった。その他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

30

#### 【0093】

##### 実施例5

(トナーバインダー樹脂の合成)

ウレア変性ポリエステル樹脂(1)を750部と変性されていないポリエステル樹脂(a)250部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(5)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(5)を単離した。ピーク分子量は5000、 $T_g$ は62℃、酸価は10であった。

40

#### 【0094】

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(1)をトナーバインダー樹脂(5)に変える以外は実施例1と同様にし本発明のトナー(5)を得た。母体トナーの体積平均粒径( $D_v$ )は5.95 $\mu m$ 、個数平均粒径( $D_n$ )は5.21 $\mu m$ で、 $D_v/D_n$ は1.14であった。その他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

#### 【0095】

##### 実施例6

(トナーバインダー樹脂の合成)

ウレア変性ポリエステル樹脂(1)を850部と変性されていないポリエステル樹脂(a)

50

） 150部を酢酸エチル／MEK（1／1）混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂（6）の酢酸エチル／MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂（6）を単離した。ピーク分子量は5000、T<sub>g</sub>は62℃、酸価は10であった。

#### 【0096】

（トナーの作成）

トナーバインダー樹脂（1）をトナーバインダー樹脂（6）に変える以外は実施例1と同様にし、本発明のトナー（6）を得た。母体トナーの体積平均粒径（D<sub>v</sub>）は3.90μm、個数平均粒径（D<sub>n</sub>）は3.38μmで、D<sub>v</sub>／D<sub>n</sub>は1.15であった。その他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

10

#### 【0097】

実施例7

（トナーバインダー樹脂の合成）

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で2時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量800の変性されていないポリエステル樹脂（b）を得た。ウレア変性ポリエステル樹脂（1）200部と変性されていないポリエステル樹脂（b）800部を酢酸エチル／MEK（1／1）混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂（7）の酢酸エチル／MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂（7）を単離した。T<sub>g</sub>は45℃であった。

20

#### 【0098】

（トナーの作成）

トナーバインダー樹脂（1）をトナーバインダー樹脂（7）に変える以外は実施例1と同様にし、トナー樹脂（7）を得た。母体トナーの体積平均粒径（D<sub>v</sub>）は5.22μm、個数平均粒径（D<sub>n</sub>）は4.50μmで、D<sub>v</sub>／D<sub>n</sub>は1.16であった。その他の詳細条件と評価結果を表2に示す。

#### 【0099】

比較例1

（トナーバインダー樹脂の合成）

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物354部およびイソフタル酸166部をジブチルチンオキサイド2部を触媒として重縮合し、ピーク分子量4,000の比較トナーバインダー樹脂（1）を得た。比較トナーバインダー樹脂（1）のT<sub>g</sub>は57℃であった。

30

#### 【0100】

（トナーの作成）

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー樹脂（1）100部、酢酸エチル溶液200部、カーボンブラック10部を入れ、50℃にてTK式ホモキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例1と同様にトナー化し、体積平均粒径6μmの比較トナー（1）を得た。母体トナーの体積平均粒径（D<sub>v</sub>）は7.51μm、個数平均粒径（D<sub>n</sub>）は6.05μmで、D<sub>v</sub>／D<sub>n</sub>は1.24であった。その他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

40

#### 【0101】

比較例2

（トナーバインダー樹脂の合成）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した後、80℃まで冷却し、トルエン中にてトルエンジイソシアネート14部を入れ110℃で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量98000のウレタン変性ポリエステル樹脂を得た。ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物363部、イソ

50

フタル酸 166 部を実施例 1 と同様に重縮合し、ピーク分子量 3800、酸価 7 の変性されていないポリエステル樹脂を得た。上記ウレタン変性ポリエステル樹脂 350 部と変性されていないポリエステル樹脂 650 部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナーバインダー樹脂 (2) を得た。

比較トナーバインダー樹脂 (2) の  $T_g$  は  $58^{\circ}\text{C}$  であった。

#### 【0102】

(トナーの作成)

比較トナーバインダー樹脂 (2) 100 部、カーボンブラック 8 部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、連続式混練機で混練した。ついでジェット粉碎機微粉碎した後、気流分級機で分級し、トナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 100 部に疎水性シリカ 1.0 部と、疎水化酸化チタン 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合して比較トナー (2) を得た。母体トナーの体積平均粒径 ( $D_v$ ) は  $6.50\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 ( $D_n$ ) は  $5.50\text{m}$  で、 $D_v/D_n$  は 1.18 であった。その他の詳細条件と評価結果を表 2 及び 3 に示す。

#### 【0103】

比較例 3

(トナーバインダー樹脂の合成)

ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 354 部およびテレフタル酸 166 部をジブチルチンオキサイド 2 部を触媒として重縮合し、ピーク分子量 12,000 の比較トナーバインダー樹脂 (3) を得た。 $T_g$  は  $62^{\circ}\text{C}$ 、酸価は 10 であった。

#### 【0104】

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー樹脂 (3) 100 部、酢酸エチル 200 部、銅フタロシアニンブルー顔料 4 部を入れ、 $50^{\circ}\text{C}$  にて TK 式ホモミキサーで  $12000\text{rpm}$  で攪拌し、均一に溶解、分散させ、比較トナー材料溶液を得た。次いで実施例 5 と同様にトナー化し、比較トナー (3) を得た。母体トナーの体積平均粒径 ( $D_v$ ) は  $6.12\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 ( $D_n$ ) は  $4.64\mu\text{m}$  で、 $D_v/D_n$  は 1.32 であった。その他の詳細条件と評価結果を表 2 及び 3 に示す。

#### 【0105】

比較例 4

(トナーの作成)

実施例 1 で作成した母体トナーと異型化を行う工程で、一部脱溶剤後、室温に戻してから同ホモミキサーで  $18000\text{rpm}$  で攪拌を行いトナーの形状を球形から変形させた以外は実施例 1 と同じ条件で比較トナー (4) を作成した。その他の詳細条件と評価結果を表 2 及び 3 に示す。

#### 【0106】

比較例 5

(トナーの作成)

実施例 1 で作成した母体トナー 100 部に対して、疎水性シリカ 0.2 部をヘンシェルミキサーにて混合して、それ以外はすべて実施例 1 と同様にトナーを作成し、比較トナー (5) を得た。その他詳細な条件と評価結果を表 2 及び 3 に示す。

#### 【0107】

[特性測定方法]

<トナーの粒径(体積平均粒径( $D_v$ )、個数平均粒径( $D_n$ ))>

トナーの粒径(体積平均粒径、個数平均粒径)は、コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターモデル TA-II にて測定した。

上記測定装置を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及び PC9801 パーソナルコンピュータ(NEC 製)を接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1% NaCl 水溶液を調製する。

測定法としては、前記電解水溶液 100~150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ま

10

20

30

40

50

しくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5 ml 加え、さらに測定試料を2～20 mg 加え、超音波分散器で約1～3分分散処理を行なう。別のビーカーに電解水溶液100～200 ml を入れ、その中に前記サンプル分散液を所定の濃度になるように加え、懸濁液を作成する。

この懸濁液を用いて、前記コールターカウンターT A I I 型によりアパーチャーとして100  $\mu$  m アパーチャーを用いて個数を基準として2～40  $\mu$  m の粒子の粒度分布を測定し、2～40  $\mu$  m の粒子の体積分布と個数分布を算出し、体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径 (D4 : 各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする) を求めた。

#### 【0108】

##### <円形度の計測方法>

粒子を含む懸濁液 (上記トナーの粒径の測定において作成したものと同一ものを使用) を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し解析する光学的検知帯の手法を用いた。この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-1000 (東亜医用電子株式会社製) により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100～150 ml 中に分散剤として界面活性剤のアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～0.5 ml 加え、更に測定試料を0.1～0.5 g 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000～1万個/ $\mu$  l として前記装置によりトナーの形状を測定することにより行なった。

#### 【0109】

##### <0.6～2.0 $\mu$ m の粒子の含有率>

上記トナーの粒径の測定において作成したものと同一懸濁液を使用し、前記円形度の測定と同じフロー式粒子像分析装置FPIA-1000 (東亜医用電子株式会社製) を用いて、前記円形度と同一条件で計測を実施しトナーの分布を測定し、粒径が0.6～2.0  $\mu$  m の範囲の粒子の個数の割合を算出する。

#### 【0110】

##### <SF-1>

日立製作所製FE-SEM (S-800) を用い1000倍に拡大した2  $\mu$  m 以上のトナー粒子像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニコレ社製画像解析装置 (Luzex I I I) に導入し解析を行なった。

#### 【0111】

##### [評価方法]

##### <画像濃度>

X-R i T e 9 3 8 を用いて、画像部の濃度を計測した。

#### 【0112】

##### <地汚れ>

X-R i T e 9 3 8 を用いて、地肌部の濃度を計測した。

#### 【0113】

##### <フィルミング>

現像ローラーの表面でのトナーのフィルミングの発生有無を目視観察した。

○ : 発生なし、× : 発生あり

#### 【0114】

##### <定着下限温度>

定着ローラーとしてテフロンローラーを使用した (株) リコー製複写機 I P S I O 4 2 0 の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行った。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

#### 【0115】

##### <ホットオフセット発生温度 (HOT) >

上記定着下限温度と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価

10

20

30

40

50

した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【 0 1 1 6 】

【 表 2 】

トナー一特性

	トナー-No.	トナー一粒径分布			トナー一形状		トナー一組成						
		体積平均 粒径Dv (μm)	個数平均 粒径Dn (μm)	Dv/Dn	0.6~2.0 μmの 微粉量 (固数%)	平均 円形度	SF-1	外添加剤1			外添加剤2		
								組成	一次 粒子径 (nm)	添加量 (重量部)	組成	一次 粒子径 (nm)	添加量 (重量部)
実施例1	トナー-1	6.75	5.57	1.21	5.3	0.948	142	疎水性シリカ	10	0.5	—	—	—
実施例2	トナー-2	5.54	4.88	1.14	7.2	0.980	115	疎水性シリカ	10	1.0	酸化チタン	10	0.5
実施例3	トナー-3	6.82	6.11	1.12	4.9	0.966	133	疎水性シリカ	10	1.5	酸化チタン	10	0.5
実施例4	トナー-4	4.89	4.45	1.10	10.2	0.976	125	疎水性シリカ	30	2.0	—	—	—
実施例5	トナー-5	5.95	5.21	1.14	11.3	0.950	138	疎水性シリカ	30	2.5	酸化チタン	10	0.5
実施例6	トナー-6	3.90	3.38	1.15	14.5	0.987	108	疎水性シリカ	120	5.0	疎水性シリカ	—	0.5
実施例7	トナー-7	5.22	4.50	1.16	5.9	0.974	120	酸化チタン	10	1.0	—	—	—
比較例1	比較トナー-1	7.51	6.05	1.24	8.0	0.955	144	疎水性シリカ	10	0.5	—	—	—
比較例2	比較トナー-2	6.50	5.50	1.18	7.7	0.934	143	疎水性シリカ	10	1.0	酸化チタン	10	0.5
比較例3	比較トナー-3	6.12	4.64	1.32	10.3	0.960	128	疎水性シリカ	10	1.0	酸化チタン	10	0.5
比較例4	比較トナー-4	5.66	4.67	1.21	20.1	0.940	155	疎水性シリカ	10	0.5	—	—	—
比較例5	比較トナー-5	6.75	5.57	1.21	5.3	0.948	142	疎水性シリカ	10	0.2	—	—	—

【 0 1 1 7 】

【 表 3 】

10

20

30

40

評価結果

	トナーNo.	画像濃度		地汚れ		フィルミング	定着下 限温度 (°C)	ホットオフセット 発生温度 (°C)	総合評価
		スタート	10万枚後	スタート	10万枚後				
実施例1	トナー-1	1.43	1.36	0.02	0.04	○	145	240以上	○
実施例2	トナー-2	1.39	1.38	0.01	0.00	○	130	240以上	○
実施例3	トナー-3	1.47	1.41	0.00	0.01	○	150	240以上	○
実施例4	トナー-4	1.45	1.43	0.01	0.01	○	135	240以上	○
実施例5	トナー-5	1.46	1.45	0.00	0.01	○	150	240以上	○
実施例6	トナー-6	1.48	1.46	0.01	0.00	○	130	240以上	○
実施例7	トナー-7	1.46	1.45	0.00	0.00	○	125	240以上	○
比較例1	比較トナー-1	1.44	1.40	0.04	0.58	○	195	200	×
比較例2	比較トナー-2	1.35	1.31	0.02	0.15	×	165	240以上	×
比較例3	比較トナー-3	1.40	1.05	0.02	0.47	×	120	210	×
比較例4	比較トナー-4	1.30	1.01	0.03	0.56	×	145	240以上	×
比較例5	比較トナー-5	1.33	1.25	0.03	0.25	×	145	240以上	×

【0118】

【発明の効果】

本発明の静電荷像現像用トナーは体積平均粒径（ $D_v$ ）が3～7 $\mu m$ 、体積平均粒径（ $D_v$ ）と個数平均粒径（ $D_n$ ）の比（ $D_v/D_n$ ）が1.01～1.25であり、0.6～2.0 $\mu m$ の粒径の粒子の含有率が15個数%以下であり、平均円形度が0.94～0.99の特定の粒径、粒径の分布、形状の母体トナーに、外添加剤を該母体トナー100重量部に対して0.3～5.0重量部の特定の比率で添加混合させたものであるから、現像安定性、耐フィルミング性、低温定着性に優れ、かつ耐ホットオフセット性に優れ、しかも帯電安定性にも優れており、寿命の長いトナーである。

10

20

30

40

50

また、本発明により、上記トナーを充填したトナー容器、該トナーを含有する現像剤、該現像剤を用いる画像形成方法、画像形成装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 トナーの  $D_v/D_n$  と  $2\mu\text{m}$  以下の微粉量との関係を示すグラフである。

